Über Kondensationsprodukte mit p-Dimethylamino-benzaldehyd und ihre färbenden Eigenschaften

(ein Beitrag zur katalytischen Hydrierung)

A. α-Phenyl-p-dimethylamino-zimtsäurenitril.
B. α-Cyan-p-dimethylamino-zimtsäureäthylester.
C. 1-Phenyl-7-(p-dimethylaminophenyl)-1,3,6-heptatriën-5-on.
D. 1-Phenyl-9-(p-dimethylaminophenyl)-1,3,5,8-nonatetraën-7-on.

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Walter Sigg

von Dörflingen (Schaffhausen)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1932

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546709_0163

Über Kondensationsprodukte mit p-Dimethylamino-benzaldehyd und ihre färbenden Eigenschaften

(ein Beitrag zur katalytischen Hydrierung)

A. α-Phenyl-p-dimethylamino-zimtsäurenitril.
B. α-Cyan-p-dimethylamino-zimtsäureäthylester.
C. 1-Phenyl-7-(p-dimethylaminophenyl)-1,3,6-heptatriën-5-on.
D. 1-Phenyl-9-(p-dimethylaminophenyl)-1,3,5,8-nonatetraën-7-on.

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Walter Sigg

von Dörflingen (Schaffhausen)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1932

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *Fr. Fichter*.

Basel, den 8. Juni 1931.

Prof. Dr. *W. Matthies*
Dekan.

Herrn *Walter Sigg* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 16. Juni 1931 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 8. Juni 1931 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

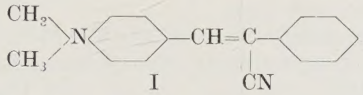
R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XIV
Fasciculus Sextus.

Über p-Dimethylamino-benzal-ketone II. Zur Kenntnis der auxochromen Gruppen

In der vorhergehenden Abhandlung wurde gezeigt, dass das gelb gefärbte p-Dimethylamino-benzalaceton durch verdünnte Säuren entfärbt wird und dass ganz allgemein beim Übergang vom dreiwertigen zum fünfwertigen Stickstoff der Farbstoffcharakter dieser ungesättigten Ketobasen aufgehoben wird. Wir haben jetzt als Fortsetzung dieser Arbeit zunächst einige Cyanderivate untersucht, welche durch Kondensation mit Dimethylamino-benzaldehyd erhalten worden waren.

α-Phenyl-p-dimethylamino-zimtsäurenitril.



I

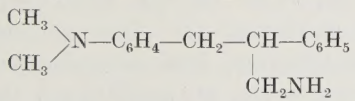
Dieser intensiv gelbe, leuchtend gelbgrün fluoreszierende Körper ist schon von *H. Kauffmann*[1]) dargestellt und ausführlich beschrieben worden:

a) Die Base bildet mit Schwefelsäure, Salzsäure und Überchlorsäure schön krystallisierte, farblose Salze, die aber sehr unbeständig sind. Mit Wasser werden sie sofort hydrolytisch gespalten:

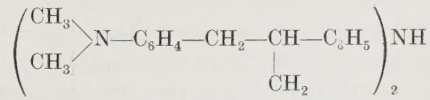
b) Mit Dimethylsulfat bildet sich ein farbloses Anlagerungsprodukt, das im Gegensatz zu den obenerwähnten Salzen sich ohne Zersetzung in Wasser sehr leicht löst und selbst gegen Alkali beständig ist.

Das Jodmethylat ist ebenfalls ein weisser, farbloser Körper.

Die katalytische Hydrierung mit Nickel liess sich nur bei höherer Temperatur und unter hohem Druck durchführen[2]). Hierbei entstanden nebeneinander vollkommen farblose Produkte, ein primäres und zwei sekundäre Amine:



prim. Amin III



sek. Amin. II

[1]) Ber. **50**, 515 ff. (1917).

[2]) α-Phenyl-zimtsäurenitril lässt sich bei Raumtemperatur und ohne Überdruck leicht hydrieren: *Rupe* und *Engel*, noch unveröffentlichte Arbeit.

Die beiden sekundären Amine haben dieselbe Zusammensetzung, das eine vom Smp. 85° konnte durch ein Derivat mit Phenylsenföl weiter charakterisiert werden, das zweite vom Smp. 107° durch ein Pikrolonat. Da keines der beiden sekundären Amine sich durch Kochen mit Säuren spalten liess, lag offenbar keine *Schiff*'sche Base vor, die eventuell hätte erwartet werden können. So bleibt nur die Annahme übrig, dass die beiden Amine, welche zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, nach Art einer spaltbaren Racemform und einer unspaltbaren Mesoform vorliegen.

Spaltversuche haben wir bis jetzt noch keine durchgeführt.

Primäres Amin.

Das farblose primäre Amin ist eine starke Base. Es reagiert beim Verreiben mit Phenylsenföl unter Bildung des ebenfalls farblosen Additionsproduktes (Phenylthioharnstoff).

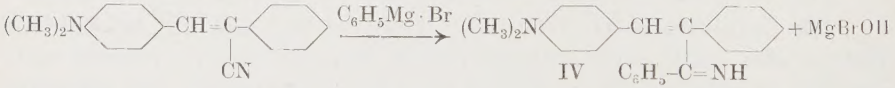
Mit Pikrolonsäure entsteht ein schön zitronengelb gefärbtes Salz.

Aus 40 g Ausgangsmaterial erhielten wir bei den verschiedenen Hydrierungen im Mittel:

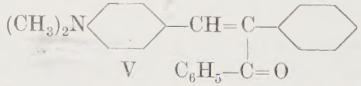
Primäres Amin	9 g
Sekundäres Amin (Smp. 107°) .	6 „
Sekundäres Amin (Smp. 85°) .	4 „
Harz	19 „
Verlust	2 „
	40 g

Wahrscheinlich infolge des hohen Druckes bei der Hydrierung und der hohen Temperatur bei der Destillation des primären Amins entstand immer eine beträchtliche Menge Harz.

Phenyl-magnesiumbromid reagiert mit α-Phenyl-p-dimethylamino-zimtsäurenitril nur bei Anwendung eines grossen Überschusses und bei mehrstündigem Kochen vollständig. Es lagert sich dabei 1 Mol Phenyl-magnesiumbromid an die Cyangruppe an, und bei der Einwirkung von Wasser entsteht daraus p-Dimethylamino-benzal-desoxybenzoin-ketimid:



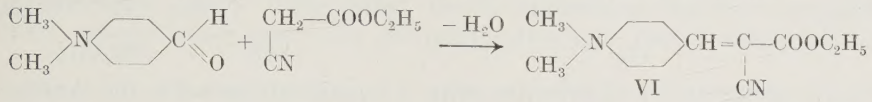
Dieser gelb gefärbte, stark basische Körper löst sich in verdünnten Säuren mit blutroter Farbe auf. Er ist ein kräftiger Farbstoff in saurer Lösung. Bemerkenswert ist, dass in verdünnter, kalter Säure keine Hydrolyse stattfindet. Erst beim Kochen mit verdünnten Säuren findet Verseifung statt unter Bildung des p-Dimethylamino-benzal-desoxybenzoins:



Dieser Körper ist identisch mit der von *H. Kauffmann*[1]) aus Dimethylamido-benzaldehyd und Desoxybenzoin dargestellten Verbindung, was beweist, dass das Phenyl-magnesiumbromid sich an die Cyangruppe angelagert hat und nicht an die Doppelbindung.

α-Cyan-p-dimethylamino-zimtsäure-äthylester.

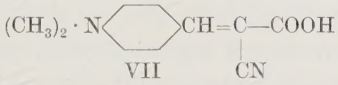
Dieser Körper, den wir wohl in der Literatur erwähnt[2]), doch nirgends beschrieben fanden, ist aus Dimethylamino-benzaldehyd und Cyanessigester leicht und in guter Ausbeute darstellbar.



VI

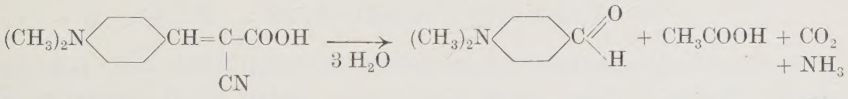
Er bildet prachtvolle, orangegefärbte Prismen, seine basischen Eigenschaften sind schwach ausgeprägt. Das Perchlorat ist farblos, sehr wenig beständig, ein Jodmethylat liess sich nicht darstellen, dagegen gelang die Anlagerung von Dimethylsulfat unter Bildung eines farblosen Körpers.

Der Äthylester des Cyanderivates lässt sich bei vorsichtigem Erwärmen mit Natronlauge leicht verseifen zu α-Cyan-p-dimethylamino-zimtsäure. Die Säure hat eine orangerote Farbe, das Natriumsalz ist gelb.



VII

Erwärmt man jedoch längere Zeit, so tritt unter Ammoniakentwicklung Spaltung der Molekel ein. Es bildet sich Dimethylaminobenzaldehyd und Malonsäure, welche weiter zerfällt:

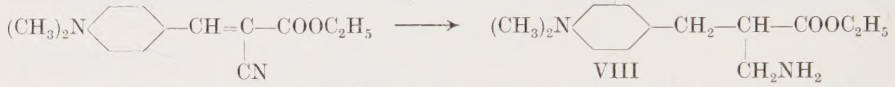


Hydrierungsprodukte.

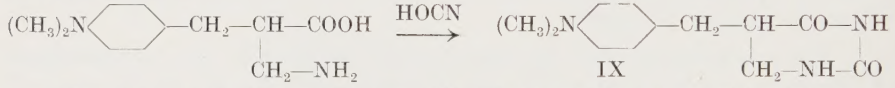
Auch hier zeigen sich wieder dieselben Verhältnisse wie bei α-Phenyl-zimtsäurenitril und α-Phenyl-p-dimethylamino-zimtsäurenitril. α-Cyan-zimtsäure-äthylester[3]) lässt sich in der Wärme, aber bei gewöhnlichem Druck hydrieren, während α-Cyan-p-dimethylamino-zimtsäure-äthylester nur unter hohem Druck und in der Wärme Wasserstoff aufnimmt. Die Dimethylamidogruppe übt also auch hier einen Einfluss auf die Reduktion der Lückenbindung aus.

[1]) B. **50**, 631 (1917). [2]) B. **50**, 521 (1917).
[3]) *Rupe* und *Pieper*, Helv. **12**, 640 (1929).

Die Hydrierung nahm nicht denselben Verlauf wie beim α-Cyan-zimtsäure-äthylester. Es bildete sich nämlich hauptsächlich α-Dimethylamino-benzyl-β-aminopropionsäure-äthylester VIII, der dann beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in die freie Aminosäure überging. Es entstand keine *Schiff*'sche Base, oder höchstens in ganz geringer Menge. Nach dem Verseifen konnten wir durch Ausäthern der alkalisch gemachten Lösung sehr wenig einer braunen Paste isolieren, die sich mit Semicarbazid umsetzte. Indessen konnte dieses Semicarbazon der Analyse nach nicht das



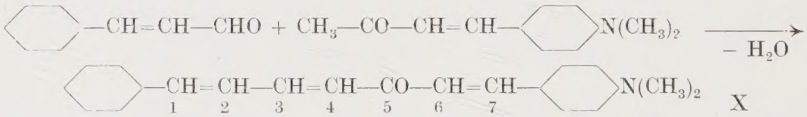
des zu erwartenden Aldehydes sein. Charakteristisch für die Aminosäure ist das schön blaue Kupfersalz. Das Sulfat ist wie das Chlorhydrat und Perchlorat sehr leicht löslich. Die Aminosäure lässt sich mit Cyansäure in das weisse 5-Dimethylamino-benzyl-hydrouracil überführen.



Damit ist die Konstitution des Körpers als einer β-Aminosäure bewiesen.

1-Phenyl-7-(p-dimethylamino-phenyl)-1,3,6-heptatrien-5-on.

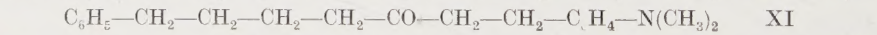
Dieser schöne, rein rote Körper entsteht bei der Kondensation von Dimethylamino-benzalaceton und Zimtaldehyd in guter Ausbeute:



Das dreifach ungesättigte Aminoketon hat nur noch sehr schwach basische Eigenschaften, auch sind seine Salze nicht mehr weiss, sondern das Chlorhydrat und das Perchlorat sind grün gefärbt, ebenso ist das Jodmethylat, das nur schwierig rein zu erhalten war, nicht farblos, sondern gelbbraun.

Hydrierung: Wie zu erwarten war, liess sich dieser Körper mit seinen drei Lückenbindungen sehr leicht vollständig hydrieren, ja, es ist sogar nicht einmal notwendig, ihn vollkommen aufzulösen. Das Hydrierungsprodukt ist ein farbloses Öl, das

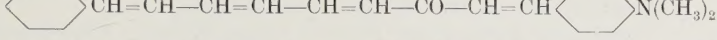
Phenyl-n-butyl-p-dimethylamino-phenyl-äthyl-keton,



das in reinem Zustande allmählich fest wird. Das Keton konnte durch ein Semicarbazon charakterisiert werden.

Ein zweites Keton mit vier Doppelbindungen, das

1-Phenyl-9-p-dimethylamino-phenyl-1, 3, 5, 8-nonatetraen-7-on



XII

wurde leicht erhalten durch Kondensation von Dimethylaminobenzalaceton mit Phenyl-pentadienal. Es ist eine intensiv zinnoberrote Substanz mit sehr wenig basischen Eigenschaften. Die Salze scheinen grün gefärbt zu sein, doch gelang es nicht, sie in reinem Zustande darzustellen. Auch hier verlief die katalytische Hydrierung rasch unter Absättigung aller vier Doppelbindungen. Dabei entstand das

Phenyl-n-hexyl-p-dimethylamino-phenyl-äthylketon,

$C_6H_5—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CO—CH_2—CH_2—C_3H_4—N(CH_3)_2$ XIII

welches durch ein saures Oxalat charakterisiert werden konnte (weisse Nadeln). Das Keton selbst bildet ein schwach gelb gefärbtes Öl, das nach einiger Zeit zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt.

Diese Versuche mit den ungesättigten Aminoketonen zeigen, was übrigens schon bekannt ist, dass die Dimethylaminogruppe stark farbvertiefend wirkt, besonders in Verbindung mit der chromophoren Gruppe —CO—CH=CH—. Vergleicht man unsere beiden Aminoketone mit den beiden von *R. Kuhn* und *Winterstein*[1]) beschriebenen Diphenyl-poly-enen von der gleichen Anzahl Doppelbindungen, so tritt der Unterschied überzeugend hervor:

Diphenyl-hexatrien (*K.* und *W.*) ist hellgelb bis gelb,
1-Phenyl-7-p-dimethylaminophenyl-1, 3, 6-heptatrien-5-on ist stark rot gefärbt,
Diphenyl-octatetraen (*K.* und *W.*) ist grünstichig chromgelb,
Phenyl-dimethylamino-phenyl-nonatetraen-keton ist zinnoberrot.

Experimenteller Teil.

α-Phenyl-p-dimethylamino-zimtsäurenitril. I.

Das Ausgangsmaterial wurde nach Angaben von *Kauffmann*[2]) dargestellt. Der Körper besitzt eine intensiv gelbe Farbe mit leuchtend gelbgrüner Fluoreszenz. Den Smp. von 136° fanden wir übereinstimmend mit dem von *Kauffmann*.

Chlorhydrat: Erwärmt man die Base mit verdünnter Salzsäure zum Kochen, so scheidet sich nach dem Erkalten aus der farblosen Lösung das Chlorhydrat in feinen, glänzenden, weissen Nädelchen ab; es kann nur aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert werden, deshalb auch der etwas zu hohe Chlorgehalt. Beim Stehen an der Luft färbt es sich langsam gelb. Smp. 184—188° unter Zersetzung.

19,725 mg Subst. gaben 10,390 mg AgCl
$C_{17}H_{17}N_2Cl$ Ber. Cl 12,50 Gef. Cl 13,03%

[1]) *R. Kuhn* und *Winterstein*, Helv. **11**, 87 (1928).
[2]) *H. Kauffmann*, B. **50**, 519 (1917).

Sulfat (saures Salz): Die Base löst sich in verdünnter heisser Schwefelsäure auf, beim Erkalten fällt das Salz in glänzend weissen Nädelchen aus. Es musste aus verdünnter Schwefelsäure umkrystallisiert werden.

22,565 mg Subst. gaben 15,995 mg $BaSO_4$

$C_{17}H_{18}O_4N_2S$ Ber. S 9,25 Gef. S 9,73%

Perchlorat: Nach dem Auflösen der Base in heisser 20-proz. Überchlorsäure scheidet sich das Salz nach dem Erkalten in glänzend weissen Nädelchen aus. Zersetzungspunkt 164—170°.

19,575 mg Subst. gaben 8,790 mg AgCl

$C_{17}H_{17}O_4N_2Cl$ Ber. Cl 10,20 Gef. Cl 11,10%

Jodmethylat: 5 g des Dimethylaminokörpers werden mit einigen cm^3 Methylalkohol und 5 g Methyljodid (ber. 2,8 g) in einer zugeschmolzenen Glasröhre während drei Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt. Man erhält einen hellgelb gefärbten Krystallbrei, der einmal aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle und dann aus heissem Alkohol umkrystallisiert wird. Das Jodmethylat bildet farblose Prismen vom Smp. 185°. Es ist schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, unlöslich in Benzol und Aceton.

0,2023 g Subst. gaben 12,40 cm^3 N_2 (9°, 742 mm)

19,00 mg Subst. gaben 11,260 mg AgJ

$C_{18}H_{19}N_2J$ Ber. N 7,18 J 32,56%

Gef. „ 7,16 „ 32,02%

Anlagerung von Dimethylsulfat an α-Phenyl-p-dimethylamino-zimtsäurenitril.

10 g des Ausgangsmaterials werden mit 20 g Dimethylsulfat auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit entsteht eine klare Lösung, die alsbald zu einem fast farblosen Krystallbrei erstarrt. Man saugt das überschüssige Dimethylsulfat gut ab, presst die Krystallmasse auf Ton und krystallisiert dann am besten aus einer Mischung von Methylalkohol und Essigester mehrmals um. Man erhält so den Körper in vollständig farblosen Prismen vom Smp. 261°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol, schwer löslich in Essigester und Benzol.

0,2446 g Subst. gaben 16,10 cm^3 N_2 (11°, 728 mm)

0,4063 g Subst. gaben 0,2589 g $BaSO_4$

$C_{19}H_{22}O_4N_2S$ Ber. N 7,48 S 8,56%

Gef. „ 7,46 „ 8,74%

Verseifung des Nitrils zur α-Phenyl-p-dimethylamino-zimtsäure.

$$(CH_3)_2N—C_6H_4—CH=C(C_6H_5)—CO_2H$$

Das Nitril wurde während 3 Stunden mit 60-proz. Schwefelsäure gekocht, nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, mit Ammoniak neutralisiert, der Niederschlag abfiltriert und auf Ton getrocknet. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol konnte

die Säure in gelbbraunen Nadeln vom Smp. 223° erhalten werden, sie ist in Natronlauge schwer löslich, aus der heissen Lösung scheidet sich beim Erkalten das asbestartige Natriumsalz wieder aus.

0,1653 g Subst. gaben 7,75 cm³ N_2 (14°, 742 mm)
$C_{17}H_{17}O_2N$ Ber. N 5,24 Gef. N 5,36%

Katalytische Hydrierung des α-Phenyl-p-dimethylamino-zimtsäure-nitrils.

Erstes Hydrierungsprodukt, sekundäres Amin, Smp. 107°.

20 g des Ausgangsmaterials wurden in 500 cm³ einer Mischung von Alkohol und Essigester (1 : 2) und 50 cm³ Wasser durch Erwärmen aufgelöst, in der Druckbombe mit 40 g Nickelkatalysator versetzt und unter einem Wasserstoffdruck von 100 Atm. bei einer Temperatur von 40—50° mehrere Stunden geschüttelt. Da der erste Versuch zeigte, dass die Reaktionsprodukte sehr leicht in Alkohol und Essigester löslich sind, wurden bei den folgenden Hydrierungen jeweils 40 g Substanz verwendet, trotzdem die Alkohol-Essigestermenge nicht zur Auflösung ausreichte. Sobald der Druck sich nicht weiter verminderte, was bei einer Verminderung auf ca. 50 Atm. der Fall war (für 40 g Substanz und 550 cm³ Lösungsmittel), wurde die schwach nach Ammoniak riechende Lösung vom Katalysator abgesaugt. Aus dem gelbgrünen Filtrat wurde hierauf mit Wasserdampf Alkohol und Essigester abdestilliert, der Kolbeninhalt ausgeäthert und der Äther in einem Becherglas bei Zimmertemperatur langsam zum Verdunsten gebracht. Nach kurzer Zeit begannen sich weisse, nadelförmige Krystalle auf dem Boden und an den Wänden abzusetzen, die abfiltriert wurden, sobald etwa die Hälfte des Äthers verdunstet war. Zur völligen Reinigung wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Der Körper schmilzt bei 107°, er ist leicht löslich in Essigester, Benzol, Aceton, etwas schwerer in Alkohol und Äther. Ausbeute im Mittel 6 g (ausgehend von 40 g Nitril).

4,988 mg Subst. gaben 15,160 mg CO_2 und 3,74 mg H_2O
0,1783 g Subst. gaben 13,40 cm³ N_2 (12°, 737 mm)
$C_{34}H_{41}N_3$ Ber. C 83,09 H 8,35 N 8,55%
Gef. „ 82,88 „ 8,33 „ 8,60%

Dieser Körper ist das schwerer lösliche sekundäre Amin (Formel II).

Pikrolonsäure-Derivat: Werden äquivalente Mengen des sekundären Amins und Pikrolonsäure, beide in Alkohol gelöst, miteinander vermischt und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein gelber Krystallbrei ab. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Salz in bräunlich-gelben Prismen vom Smp. 207°, die in Alkohol, Benzol und Essigester schwer löslich sind.

0,1602 g Subst. gaben 18,40 cm³ N_2 (15°, 740 mm)
$C_{44}H_{49}O_5N_7$ Ber. N 12,98 Gef. N 13,02%

Zweites Hydrierungsprodukt: sekundäres Amin vom Smp. 85°. II.

Nach dem Abfiltrieren des sekundären Amins vom Smp. 107° wurde der Äther weiter zum Verdunsten gebracht. Es setzten sich wieder Krystallkrusten an den Wänden des Becherglases fest. Bevor der braune, ölige Rückstand allzu dickflüssig war, wurde der schmierige Krystallbrei abgenutscht, mehrmals zur Entfernung des braunen Öles mit ganz wenig Äther verrieben und schliesslich verschiedene Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Dieses zweite Amin bildet feine, weisse Kryställchen, die bei 85° schmelzen und in Alkohol-Essigester, Benzol, Aceton und Äther leicht löslich sind. Ausbeute im Mittel 4 g (ausgehend von 40 g Substanz). Der Misch-Schmelzpunkt der beiden sekundären Amine liegt zwischen 92 und 96°.

4,749 mg Subst. gaben 14,465 mg CO_2 und 3,53 mg H_2O
0,1757 g Subst. gaben 12,90 cm³ N_2 (11,5°, 737 mm)
$C_{34}H_{41}N_3$ Ber. C 83,09 H 8,35 N 8,55%
Gef. „ 83,07 „ 8,26 „ 8,42%

Phenylthioharnstoff-Derivat des sekundären Amins vom Smp. 85°.

Man löst das sekundäre Amin in Alkohol auf, fügt einen kleinen Überschuss an Phenylsenföl hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade. Dann lässt man erkalten. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als weisser Krystallbrei ab. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol und Essigester erhält man weisse Prismen, die bei 166° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Essigester, Benzol und Aceton.

0,1506 g Subst. gaben 11,90 cm³ N_2 (13,5°, 735 mm)
$C_{41}H_{46}N_4S$ Ber. N 8,94 Gef. N 8,96%

Drittes Hydrierungsprodukt: primäres Amin. III.

Das dickflüssige, braune Öl, das nach dem Absaugen des sekundären Amines (vom Smp. 85°) zurückblieb, wurde der Destillation im Vakuum unterworfen. Zwischen 225 und 229° unter 13 mm Druck destillierte ein gelblich gefärbtes Öl über, das nach einiger Zeit zu einem harten, fast farblosen Krystallkuchen erstarrte. Ein grosser Teil blieb im Kolben als Harz zurück. Das Amin ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Ausbeute im Mittel 9 g (ausgehend von 40 g Nitril).

0,1559 g Subst. gaben 14,90 cm³ N_2 (12°, 733 mm)
$C_{17}H_{22}N_2$ Ber. N 11,02 Gef. N 10,89%

Phenylthioharnstoff-Derivat des primären Amins.

Das primäre Amin wird in ganz wenig Alkohol aufgelöst und dann mit überschüssigem Phenylsenföl auf einem Uhrglas verrieben.

Unter Erwärmung erstarrt das Ganze zu einer gelben Krystallmasse, die abgenutscht und dann aus Alkohol umkrystallisiert wird. Man erhält den Körper in weissen, derben Prismen vom Smp. 147°, die sich sehr schwer in Alkohol, dagegen ziemlich leicht in Benzol, Aceton und Essigester auflösen.

0,1466 g Subst. gaben 13,85 cm³ N_2 (12,5°, 742 mm)

$C_{24}H_{27}N_3S$ Ber. N 10,79 Gef. N 10,86%

Pikrolonsäurederivat: Äquivalente Mengen primäres Amin und Pikrolonsäure, beide in Alkohol gelöst, werden zusammengegossen. Das Reaktionsprodukt scheidet sich alsbald als gelber Krystallbrei ab. Man krystallisiert aus Alkohol um und erhält so das Salz in feinen, zitronengelben, verfilzten Nädelchen vom Smp. 222°. Schwer löslich in Benzol, Alkohol, Essigester und Aceton.

0,1294 g Subst. gaben 18,45 cm³ N_2 (14°, 739 mm)

$C_{27}H_{30}O_5N_6$ Ber. N 16,21 Gef. N 16,22%

p-Dimethylamino-benzal-desoxybenzoin-ketimid. IV.

In einem mit Tropftrichter, Rührwerk und Rückflusskühler versehenen Kolben lässt man auf eine Phenyl-Magnesiumbromidlösung aus 31 g Brombenzol und 5 g Magnesium 10 g des Nitriles, gelöst in absolutem Benzol, langsam hinzufliessen. Die angegebenen Mengen entsprechen 5 Mol Phenyl-Magnesiumbromid auf 1 Mol Nitril. Als bei einem Versuche nur 1½ Mol Phenyl-Magnesiumbromid angewandt wurden, blieb ein grosser Teil des Nitriles unverändert. Unter Rühren wird nun 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt und der gelbe, flockige Niederschlag mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren der rotbraunen Äther-Benzol-Lösung wird der dickflüssige rotbraune Rückstand in einer Porzellanschale im Vakuum vollständig getrocknet, wobei das Öl allmählich zu einem schmierigen Krystallbrei erstarrt. Zur vorläufigen Reinigung verreibt man das Ganze mit wenig Benzin, saugt die blutrote Lösung von dem jetzt gelb gefärbten Krystallbrei ab und krystallisiert schliesslich aus einer Mischung von Benzin und Essigester um. Das Ketimid krystallisiert in kleinen, hellgelben Prismen vom Smp. 150°. Es ist schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol und Aceton.

0,2252 g Subst. gaben 16,80 cm³ N_2 (15°, 739 mm)

$C_{23}H_{22}N_2$ Ber. N 8,59 Gef. N 8,45%

Das Ketimid löst sich in verdünnten Säuren mit blutroter Farbe auf, die verdünnt essigsaure Lösung färbt Wolle rötlich-orange, tannierte Baumwolle intensiv rot, ungebeizte Baumwolle wird missfarbig gelb gefärbt.

p-Dimethylamino-benzal-desoxybenzoin. V.

Das p-Dimethylamino-benzal-desoxybenzoin-ketimid wird mit 20-proz. Salzsäure am Rückflusskühler eine halbe Stunde lang gekocht. Die klare Lösung trübt sich bald, und es scheidet sich

schliesslich ein gelbgefärbtes Öl ab. Man verdünnt mit Wasser und schüttelt mehrere Male mit Benzol aus, die Benzollösung wird getrocknet, das Benzol abgedampft und die zurückbleibende Masse zur Entfernung von Harz mit wenig Äther verrieben. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Verseifungsprodukt in gelben Nadeln, die bei 167° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol und Äther. Dieser Körper erwies sich als identisch mit dem von *H. Kauffmann*[1]) aus Desoxybenzoin und Dimethylamino-benzaldehyd dargestellten gelben Körper vom Smp. 167°.

0,1791 g Subst. gaben 6,70 cm³ N_2 (13,5°, 735 mm)
0,1977 g Subst. gaben 7,55 cm³ N_2 (13,5°, 734 mm)
$C_{23}H_{21}ON$ Ber. N 4,28 Gef. N 4,24; 4,32%

In Salzsäure von bestimmter Konzentration löst sich die Base vollkommen farblos, sie scheint ein weisses Chlorhydrat zu geben, doch wurde es noch nicht weiter untersucht.

α-Cyan-p-dimethylamino-zimtsäure-äthylester. VI.

Äquivalente Mengen von Dimethylamino-benzaldehyd und Cyanessigsäure-äthylester werden in Alkohol gelöst, gelinde erwärmt und mit einigen cm³ Natronlauge versetzt. Das Kondensationsprodukt scheidet sich alsbald in orangegelben Prismen ab und kann aus heissem Alkohol umkrystallisiert werden. Smp. 122°. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

5,010 mg Subst. gaben 12,615 mg CO_2 und 2,93 mg H_2O
0,2120 g Subst. gaben 22,10 cm³ N_2 (16°, 722 mm)
$C_{14}H_{16}O_2N_2$ Ber. C 68,85 H 6,55 N 11,47%
Gef. „ 68,67 „ 6,50 „ 11,46%

Perchlorat: Wird das Ausgangsmaterial in 20-proz. Überchlorsäure unter Erwärmen aufgelöst, so fällt nach dem Erkalten das Salz in schwach gelben Nädelchen aus.

20,565 mg Subst. gaben 9,470 mg AgCl
$C_{14}H_{17}O_6N_2Cl$ Ber. Cl 10,30 Gef. Cl 11,30%

Anlagerung von Dimethylsulfat: α-Cyan-p-dimethylamino-zimtsäure-äthylester wurde mit überschüssigem Dimethylsulfat auf dem Wasserbade erwärmt, wobei er sich nach kurzer Zeit mit dunkelbrauner Farbe löste. Nach dem Erkalten erstarrte die Lösung zu einem gelbbraunen Krystallbrei, der abgesaugt und auf Ton abgepresst wurde. Die Masse besteht zum grossen Teil aus unverändertem Ausgangsmaterial. Das neue Anlagerungsprodukt konnte mit warmem Wasser extrahiert werden, nach dem Eindunsten der wässrigen Lösung wurde die ausgeschiedene Substanz aus einer Mischung von Methylalkohol und Essigester mehrmals umkrystallisiert. Man erhält derbe, ganz schwach gelblich gefärbte Prismen, deren Smp. bei 197° liegt. Schwer löslich in Benzol und Essigester, leicht in Wasser und Methylalkohol.

0,1990 g Subst. gaben 13,10 cm³ N_2 (9°, 736 mm)
0,2059 g Subst. gaben 0,1260 g $BaSO_4$
$C_{16}H_{22}O_6N_2S$ Ber. N 7,57 S 8,64%
Gef. „ 7,63 „ 8,40%

[1]) B. 50, 637 (1917).

Anlagerung von Dimethylsulfat an Dimethylamino-benzalaceton.

Zum Vergleich wurde auch das in der vorhergehenden Arbeit beschriebene Dimethylamino-benzalaceton mit Dimethylsulfat behandelt. Beim Erwärmen der Base mit überschüssigem Dimethylsulfat auf dem Wasserbade trat nach kurzer Zeit Lösung ein, nach dem Erkalten erstarrte sie zu einem grauen Krystallkuchen. Nach dem Absaugen, Abpressen und Trocknen wurde aus einer Mischung von Methylalkohol und Essigester umkrystallisiert. Das Additionsprodukt bildet ganz weisse, zu Büscheln vereinigte, mikroskopisch kleine Prismen vom Smp. 202°. Die Löslichkeit ist dieselbe wie bei dem vorhergehenden Körper.

0,2787 g Subst. gaben 10,30 cm³ N_2 (11°, 736 mm)
0,1336 g Subst. gaben 0,0991 g $BaSO_4$
$C_{14}H_{21}O_5NS$ Ber. N 4,44 S 10,15%
Gef. „ 4,25 „ 10,18%

Beim Erwärmen mit Natronlauge nahm die Lösung eine bräunliche Farbe an, blieb aber vollkommen klar. Der Körper liess sich leicht hydrieren, ein Beweis dafür, dass die Addition am Stickstoff stattgefunden hatte. 7 g des Anlagerungsproduktes in wässriger Lösung mit Nickelkatalysator geschüttelt, absorbierten 900 cm³ Wasserstoff, d. h. 85% der zur völligen Absättigung zweier Doppelbindungen nötigen Menge.

α-Cyan-p-dimethylamino-zimtsäure. VII.

Der pulverisierte Ester wurde auf dem Wasserbade mit 30-proz. Natronlauge so lange erwärmt, bis die orange gefärbte Krystallmasse hellgelb gefärbt war. Eine geringe Ammoniakentwicklung liess sich nicht vermeiden. Dann wurde mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure ganz schwach angesäuert. Der ausgefällte orangerote dicke Krystallbrei wurde abgenutscht, getrocknet und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Die freie Säure krystallisiert in orangeroten, verfilzten Nädelchen vom Smp. 212°. Sie ist leicht löslich in Aceton und Essigester, sowie auch in verdünnter Sodalösung.

0,1891 g Subst. gaben 21,70 cm³ N_2 (13°, 732 mm)
$C_{12}H_{12}O_2N_2$ Ber. N 12,96 Gef. N 12,99%

Wird der Ester längere Zeit mit Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt starke Ammoniakentwicklung auf, wird er der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, so geht dabei reiner Dimethylamino-benzaldehyd über.

4,550 mg Subst. gaben 12,09 mg CO_2 und 2,94 mg H_2O
0,1869 g Subst. gaben 15,45 cm³ N_2 (14°, 741 mm)
$C_9H_{11}NO$ Ber. C 72,48 H 7,38 N 9,40%
Gef. „ 72,47 „ 7,23 „ 9,44%

α-Dimethylamino-benzyl-β-amino-propionsäure. VIII.

Der Cyanester konnte unter gewöhnlichem Druck auch in der Wärme nicht hydriert werden, der Versuch musste unter hohem

Druck und bei höherer Temperatur durchgeführt werden. 20 g des Esters wurden in einer Mischung von 250 cm³ Alkohol, 250 cm³ Essigester und 50 cm³ Wasser durch Erwärmen aufgelöst und in einer Druckbombe mit 60 g Nickelkatalysator unter einem Wasserstoffdruck von 80 Atm. bei einer Durchschnittstemperatur von 40—50° 5 Stunden lang geschüttelt. Da auch in diesem Falle die Hydrierungsprodukte sehr leicht löslich sind, können ebenso gut 40 g Ausgangsmaterial mit derselben Menge Lösungsmittel verwendet werden, obgleich anfänglich nur zum Teil Lösung stattfindet. Nach 4 Stunden war der Druck auf 40 Atm. gesunken (für 40 g Substanz und 550 cm³ Lösungsmittel) und beim Schütteln während einer weiteren Stunde fand keine Druckabnahme mehr statt. Die vom Katalysator abgesaugte, schwach gelbgrün gefärbte Lösung wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen bis zur völligen Vertreibung des Lösungsmittels. Das im Kolben abgeschiedene gelbe Öl wurde dann mit Äther aufgenommen, die Lösung getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieb ein dickflüssiges, gelbgrünes, in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht lösliches Öl zurück. Da alle Versuche, dieses Öl entweder zu destillieren oder in Form eines schwer löslichen Salzes zu reinigen, erfolglos waren, verfuhren wir entsprechend den Angaben von *Rupe* und *Pieper*[1]), wie bei der Aufarbeitung des Hydrierungsproduktes des Benzylidencyanessigesters, in der Voraussetzung, es sei auch in diesem Falle eine *Schiff*'sche Base entstanden. Das Öl wurde mit 3-proz. Salzsäure während 3 Stunden gekocht, dann mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb eine geringe Menge einer zähen, braunen, undestillierbaren Paste zurück. Wohl konnte daraus mit Semicarbazid ein in glänzend weissen Nädelchen krystallisierender Körper isoliert werden, aber die Analyse stimmte nicht mit dem Semicarbazon des erwarteten Aldehydes überein. Die ausgeätherte alkalische Lösung wurde dann mit Salzsäure genau neutralisiert und auf dem Wasserbade eingeengt, bis ausser der abgeschiedenen Aminosäure auch Kochsalz auszukrystallisieren begann. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert, der Rückstand zur Entfernung des Kochsalzes mit wenig Wasser gewaschen und die Säure dann mehrfach aus Wasser unter Verwendung von Tierkohle umkrystallisiert. Sie bildet weisse, verfilzte Nädelchen vom Smp. 235°, die in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind.

0,1028 g Subst. gaben 11,45 cm³ N_2 (12°, 733 mm)
$C_{12}H_{18}O_2N_2$ Ber. N 12,61 Gef. N 12,68%

Kupfersalz: Die Aminosäure wurde in heissem Wasser aufgelöst und mit Kupferacetatlösung in geringem Überschuss versetzt. Sofort fiel das schön blau gefärbte Kupfer-

[1]) Helv. **12**, 647 (1929).

salz aus, das infolge seiner Schwerlöslichkeit aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiert werden konnte. Wie die Analyse jedoch zeigt, war das Salz genügend rein.

0,1241 g Subst. gaben 11,60 cm³ N_2 (10°, 738 mm)
0,1672 g Subst. gaben 0,0262 g CuO

$C_{24}H_{34}O_4N_4Cu$ Ber. N 11,06 Cu 12,57%
Gef. „ 10,82 „ 12,52%

5-Dimethylamino-benzyl-hydrouracil. IX.

Zur weiteren Charakterisierung der Aminosäure wurde die Einwirkung von Cyansäure untersucht.

2 g der Aminosäure wurden in Wasser gelöst und dann mit 2 g Kaliumcyanat (das Dreifache der berechneten Menge) versetzt[1]). Die Lösung wurde einige Stunden stehen gelassen und dann zur Trockne eingedampft. Nach dem Aufnehmen in 20-proz. Salzsäure wurde nochmals zur Trockne eingedampft, darauf in Wasser gelöst, mit Soda schwach alkalisch gemacht und der weisse Niederschlag abfiltriert. Aus Alkohol umkrystallisiert erhält man das Uracil als feines Krystallpulver vom Smp. 237°, das ziemlich schwer löslich in Alkohol ist, sehr schwer löslich in Essigester und Benzol.

0,1493 g Subst. gaben 22,00 cm³ N_2 (9°, 736 mm)
$C_{13}H_{17}O_2N_3$ Ber. N 17,00 Gef. N 17,08%

1-Phenyl-7-p-dimethylamino-phenyl-1,3,6-heptatrien-5-on. X.

Man löst 40 g Dimethylamino-benzalaceton in 300 cm³ Alkohol auf und giesst dazu die äquivalente Menge (28 g) Zimtaldehyd und einige cm³ Natronlauge, zur Beschleunigung der Kondensation erwärmt man auf etwa 40°. Nach kurzer Zeit beginnt das Reaktionsprodukt sich aus der dunkelroten Lösung abzuscheiden, und nach einigem Stehen ist das Becherglas von einem dicken Krystallbrei erfüllt, der gut von der Mutterlauge abgesaugt und dann auf Ton getrocknet wird. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Alkohol und Benzol bildet der Körper intensiv rote, verfilzte Nädelchen vom Smp. 150°. Er ist leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Essigester.

4,760 mg Subst. gaben 14,47 mg CO_2 und 3,01 mg H_2O
0,2073 g Subst. gaben 8,30 cm³ N_2 (9°, 733 mm)
$C_{21}H_{21}ON$ Ber. C 83,17 H 6,93 N 4,62%
Gef. „ 82,93 „ 7,02 „ 4,62%

Chlorhydrat: Wird das ungesättigte Keton auf einem Uhrglas mit verdünnter Salzsäure verrieben, so tritt unter Salzbildung allmählich eine Änderung der Farbe ein. Das Chlorhydrat hat eine schön grüne Farbe. Es ist sehr unbeständig und wird beim Trocknen gelbgrün. Versucht man das Salz durch Lösen in heisser verdünnter Salzsäure darzustellen, so erhält man nur schmierige Produkte.

3,166 mg Subst. gaben 1,279 mg AgCl
$C_{21}H_{22}ONCl$ Ber. Cl 10,48 Gef. Cl 10,02%

Jodmethylat: 5 g Base, 10 cm³ Methylalkohol und 4 g Methyljodid werden während 4 Stunden im Einschlussrohr im kochenden Wasserbade erhitzt. Nach dem

[1]) Helv. **12**, 648 (1929).

Erkalten hat sich ein brauner Krystallbrei abgeschieden. Man krystallisiert mehrfach aus Methylalkohol um und erhält hellockerfarbige, warzige, undeutliche Krystalle vom Smp. 175°.

5,625 mg Subst. gaben 0,1739 cm³ N_2 (17°, 706 mm)
17,99 mg Subst. gaben 9,270 mg AgJ
$C_{22}H_{24}ONJ$ Ber. J 28,52 N 3,15%
Gef. „ 27,85 „ 3,31%

Katalytische Hydrierung zu Phenyl-n-butyl-p-dimethylamino-phenyl-äthyl-keton. XI.

Zu 20 g des dreifach ungesättigten Aminoketons in einer Mischung von 250 cm³ Alkohol, 250 cm³ Essigester und 50 cm³ Wasser wurden 20 g Nickelkatalysator gegeben, worauf unter Schütteln hydriert wurde. Trotzdem der Körper nur teilweise gelöst war, wurde der Wasserstoff doch mit grosser Geschwindigkeit aufgenommen, mit der Wasserstoffabsorption schritt auch die Auflösung des unhydrierten Körpers weiter. Nach etwa 25 Minuten, als die zur Absättigung von drei Doppelbindungen nötige Wasserstoffmenge von 4,750 Litern aufgenommen war und sich auch die Aufnahmegeschwindigkeit plötzlich verlangsamte, wurde die Hydrierung abgebrochen. Die fast farblose, vom Katalysator getrennte Lösung wurde zur Vertreibung des Lösungsmittels der Destillation mit Wasserdampf unterworfen und das im Kolben abgeschiedene gelbliche Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Verjagen des Äthers wurde der Rückstand zur Reinigung in üblicher Weise in das Semicarbazon übergeführt, dieses zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und dann mit verdünnter Oxalsäurelösung 25 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Das Keton wurde mit Ammoniak abgeschieden, mit Äther ausgezogen und nach dem Abdampfen des Äthers der ölige Rückstand im Hochvakuum destilliert. Zwischen 172 und 175° unter einem Druck von 0,05 mm ging ein schwach gelb gefärbtes, dickes Öl über, das nach einiger Zeit unter Bildung farbloser Prismen fest wurde; nach kurzem Stehen aber verwandelte es sich in ein rotes, basisch riechendes Öl; es löst sich farblos in verdünnter Salzsäure, Ammoniak fällt ein weisses Öl aus.

0,3006 g Subst. gaben 11,80 cm³ N_2 (9°, 740 mm)
$C_{21}H_{27}ON$ Ber. N 4,53 Gef. N 4,57%

Semicarbazon: Das oben erwähnte, zur Reinigung des Ketons dargestellte Semicarbazon krystallisiert in weissen Prismen vom Smp. 105°, leicht löslich in Essigester, Benzol und Aceton, weniger leicht in Alkohol.

0,1274 g Subst. gaben 16,90 cm³ N_2 (8°, 731 mm)
$C_{22}H_{30}ON_4$ Ber. N 15,30 Gef. N 15,33%

1-Phenyl-9-p-dimethylamino-phenyl-1,3,5,8-nonatetraen-7-on. XII.

20 g Dimethylamino-benzalaceton werden in 150 cm³ Alkohol gelöst und mit 17 g Phenyl-pentadienal (das man aus Zimtaldehyd

und Acetaldehyd nach der Vorschrift von *D. Vorländer*[1]) darstellte) versetzt. Dann gibt man einige cm³ Natronlauge zu und erwärmt gelinde. Man verfährt genau wie bei der oben beschriebenen Kondensation von Dimethylamino-benzalaceton mit Zimtaldehyd. Das rote Kondensationsprodukt wird aus Benzol mehrmals umkrystallisiert, der reine Körper schmilzt bei 184° und bildet kleine, etwa granatrote oder zinnoberrote Prismen. Die Farbe ist deutlich dunkler als die des dreifach ungesättigten Ketons. Er ist schwer löslich in Alkohol, Essigester und Benzol.

Katalytische Hydrierung zum Phenyl-hexyl-p-dimethylamino-phenyl-äthyl-keton. XIII.

Eine Suspension von 20 g des vierfach ungesättigten Aminoketons in 500 cm³ Alkohol und 50 cm³ Wasser wurde mit 20 g Nickelkatalysator versetzt und unter Schütteln bei einer Temperatur von 60° hydriert. Bei gewöhnlicher Temperatur verlief die Hydrierung äusserst langsam, wohl infolge der geringen Löslichkeit der Substanz im kalten Lösungsmittel. Sobald aber erwärmt wurde, war die Geschwindigkeit der Wasserstoffabsorption befriedigend. Als die zur Sättigung von vier Lückenbindungen erforderliche Wasserstoffmenge von 5,850 Litern aufgenommen und auch eine starke Abnahme der Absorptionsgeschwindigkeit zu konstatieren war, wurde abgebrochen. Das vom Katalysator und Lösungsmittel getrennte gelbe Öl wurde darauf mit *Beckmann*'scher Lösung behandelt, um den vielleicht in geringer Menge entstandenen Alkohol zu oxydieren. Da es nicht gelang, ein Semicarbazon darzustellen, wurde der ölige Rückstand mit Oxalsäurelösung verrieben, wobei ein schwerlösliches, weisses Oxalat entstand, das sich durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol rein erhalten liess. Das Salz wurde darauf in Wasser suspendiert, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, das ausgeschiedene Keton ausgeäthert und nach dem Verjagen des Äthers der ölige Rückstand im Hochvakuum destilliert. Bei 187° unter einem Druck von 0,1 mm ging ein schwach gelb gefärbtes Öl über, das nach kurzer Zeit zu einer fast farblosen Krystallmasse erstarrte. Smp. 27—28°.

5,088 mg Subst. gaben 15,285 mg CO_2 und 4,27 mg H_2O
0,2078 g Subst. gaben 7,20 cm³ N_2 (9°, 746 mm)

$C_{23}H_{31}ON$	Ber. C 81,90	H 9,27	N 4,15%
	Gef. „ 81,93	„ 9,33	„ 4,07%

Saures Oxalat: Es krystallisiert in weissen, verfilzten Nädelchen vom Smp. 105°. Schwer in Wasser löslich, dagegen leicht in Alkohol.

0,1805 g Subst. gaben 5,10 cm³ N_2 (9,5°, 744 mm)
$C_{25}H_{33}O_5N$ Ber. N 3,28 Gef. N 3,30%

Basel, Anstalt für Organische Chemie.

[1]) B. **62**, 541 (1929).

Curriculum vitae.

Am 1. Juli 1902 wurde ich, *Walter Sigg*, in Stein a. Rhein (Kt. Schaffhausen) geboren als Sohn des Martin Sigg, Schalenmacher, von Dörflingen (Kt. Schaffhausen) und der Johanna geb. Calame, beide seit vielen Jahren verstorben.

Ich besuchte die Primarschule und die 4 Klassen der Realschule in Stein a. Rh., dann die humanistische Abteilung der Kantonsschule in Schaffhausen und bestand an dieser Anstalt im Frühling 1922 die Maturität.

Im Sommersemester 1922 begann ich das Chemiestudium an der Universität München. Vom Sommersemester 1923 bis und mit dem Wintersemester 1924/25 war ich an der Universität Zürich immatrikuliert und während den folgenden zwei Semestern studierte ich an der Universität Basel. Im Mai 1925 bestand ich das Vorexamen in anorganischer Chemie und im März 1926 dasjenige in physikalischer und organischer Chemie.

Finanzielle Schwierigkeiten nötigten mich damals, mein Studium aufzugeben. Im Juli 1926 verliess ich die Schweiz und einen Monat später erhielt ich eine Stelle im Laboratorium der Curaçaoschen Petroleum Industrie Maatschappij in Curaçao (Holländisch West-Indien). Im März 1928 wurde ich als Chefchemiker der neuen Raffinerie der Arend Petroleum Maatschappij nach Aruba (Holländisch West-Indien) versetzt.

Ende 1929 kündigte ich meinen Vertrag und kehrte im Januar 1930 in die Schweiz zurück, um das unterbrochene Studium abzuschliessen. Die vorliegende Arbeit begann ich im März 1930 unter Leitung von Herrn Prof. H. Rupe und beendete sie im Mai 1931.

Während meines Studiums besuchte ich Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

München: K. Fajans, L. Graetz, O. Hönigschmid, E. Kaiser, W. Prandtl und R. Willstätter.

Zürich: R. Fueter, A. Gränacher, V. Henri, P. Karrer, E. Meyer, P. Niggli, W. D. Treadwell, E. Waser.

Basel: A. L. Bernoulli, Fr. Fichter, A. Hagenbach, P. Ruggli, H. Rupe und H. Veillon.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, allen meinen Lehrern meinen aufrichtigen Dank auszusprechen. Insbesondere aber bin ich Herrn Prof. H. Rupe dankbar, dass er meinen etwas aussergewöhnlichen Studiumsverhältnissen Rechnung getragen und mir so ermöglicht hat, diese Arbeit in verhältnismässig kurzer Zeit auszuführen.